УДК 537.29

ДЕЙСТВИЕ АСИММЕТРИЧНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ СОЛЕЙ

В.И. Бойко, М.А. Казарян*, И.В. Шаманин, И.В. Ломов

Томский политехнический университет
*Физический институт им. П.Н. Лебедева (ФИАН), г. Москва
E-mail: shamanin@k21.phtd.tpu.ru

Излагается физико-математическая модель и техническая реализация процесса дрейфа сольватированных ионов при наложении на водный раствор соли асимметричного электрического поля высокой частоты. Экспериментально и расчетным путем установлены эффекты возбуждения тока (при изолированных плоских электродах) и селективного дрейфа изотопически различающихся сольватированных аквакомплексов. Показана возможность использования эффекта селективного дрейфа для изотопического и элементного обогащения (обеднения) растворов солей.

Введение

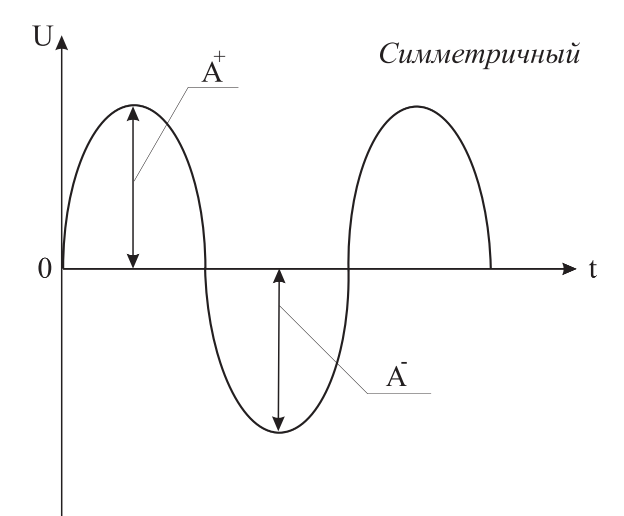
Электрические поля высокой частоты могут быть использованы для селекции атомов и молекул [1]. При этом электрическое поле налагается на замкнутый объем, одна из стенок которого выполнена из мембраны с заданными поверхностной плотностью и диаметром пор. Поляризация молекул, находящихся в объеме, вызывает образование поляризационного заряда. Действие на него поля возбуждает колебательное движение молекул и их столкновения с поверхностью мембраны. Различие диаметров изотопически-отличных молекул обеспечивает проникание через мембрану только тех из них, диаметр которых меньше диаметра пор. Действие асимметричного поля на безмембранные системы до настоящего времени не рассматривалось.

В экспериментах по воздействию электрического поля высокой частоты на водные растворы солей редкоземельных и щелочных металлов был обнаружен устойчивый эффект, который состоял в следующем.

При искажении синусоидальной формы зависимости потенциала на изолированном от раствора сеточном электроде было обнаружено, что при уменьшении (увеличении) амплитуды одного из полупериодов относительно другого наблюдалось изменение pH раствора в двух точках контроля: у заземленного электрода и у потенциальной сетки.

Для простоты изложения периодический синусоидальный электрический потенциал, у которого абсолютные значения амплитуд полупериодов равны (рис. 1), будем называть симметричным. Если абсолютные значения амплитуд полупериодов отличаются – асимметричным. Электрическое поле между потенциальным и заземленным электродами (изолированными от раствора) будем называть симметричным и асимметричным, соответственно.

Если на раствор хлорида натрия (физиологический раствор) действовало симметричное электрическое поле высокой частоты: ν=10...30 кГц, E=2...20 В/см, то пробы из контрольных точек не окрашивали фенолфталеин. При искажении поля (амплитуда второго полупериода составила 0,6 от первого полупериода) проба у потенциального электрода окрашивала фенолфталеин в малиново-красный цвет (щелочная среда). Значение pH в пробе составляло около 9. После отключения генератора такое свойство раствора сохранялось еще несколько часов.



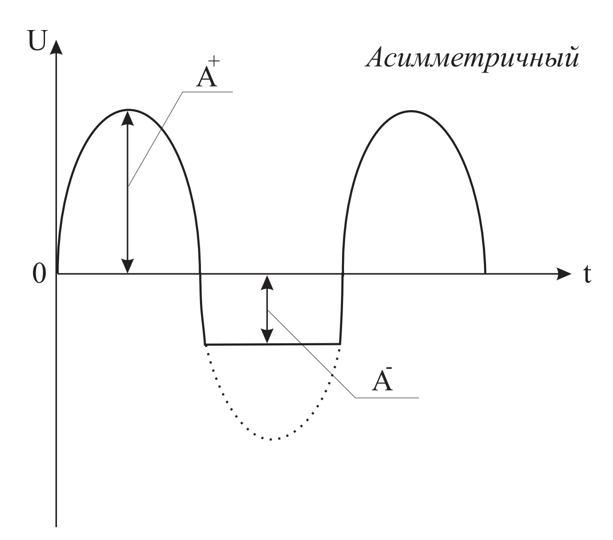


Рис. 1. *Зависимость электрического потенциала сетки от времени: A^+ и A^- – амплитуды положительного и отрицательного полупериодов, соответственно*

Таким образом, действие асимметричного электрического поля высокой частоты на раствор соли вызывало дрейф катионных аквакомплексов.

Возникла необходимость теоретического объяснения данного эффекта, который, как выяснилось позже, является не единственным. Кроме селективного дрейфа катионных и анионных аквакомплексов при наложении на водные растворы солей асимметричного электрического поля высокой частоты возбуждается селективный дрейф изотопически различающихся как катионных, так и анионных аквакомплексов.

Если отсутствует изотопическое отличие, то катионные и анионные аквакомплексы просто дрейфуют в противоположных направлениях. В случае изотопического отличия дрейф аквакомплексов в одном направлении происходит с различной скоростью.

Математическая модель селективного дрейфа изотопически различающихся катионных аквакомплексов в асимметричном электрическом поле

В основу модели положено предположение о возможности разделения вращательной и поступательной компонент движения поляризованного аквакомплекса.

Поляризация и, следовательно, деформация сольватной оболочки [2] приводит к образованию системы, подобной системе двух связанных разноименно заряженных частиц различной массы. Например, поляризованный катионный аквакомплекс $[Li(OH^2)^4]^+$ может образовать две системы: ${}^6_3Li^+{-}4(OH_2)$ и ${}^7_3Li^+{-}4(OH_2)$. Они отличаются массами положительной части и, следовательно, точкой расположения центра инерции диполя. При действии на данные системы электрического поля возбуждаются колебательная и вращательная компоненты движения. В течение первого полупериода момент импульса возрастает, в течение второго – частично компенсируется. Некомпенсированная часть момента трансформируется в поступательную компоненту движения центра инерции. Скорости поступательного движения (дрейфа) изотопически различающихся комплексов в силу различных инерционных свойств также будут отличаться.

Закон сохранения импульса позволяет естественным образом сформулировать понятия покоя и скорости механической системы как целого. Утверждение об аддитивности массы гласит, что связь между импульсом $\vec{P}$ и скоростью $\vec{V}$ системы как целого такая же, какая была бы между импульсом $\vec{p}_i$ и скоростью $d\vec{r}_i/dt$ одной материальной точки с массой, равной сумме масс всех частиц в системе [3].

Скорость системы как целого есть скорость перемещения центра инерции системы. Кроме того, при движении замкнутой системы сохраняется момент импульса системы $\vec{M}$:

$$\vec{M} = \sum_i [\vec{r}_i \vec{p}_i] = \text{const},$$

где $\vec{r}_i$ радиус векторы частей системы, причем, как и у импульса, он не зависит от наличия или отсутствия взаимодействия между частицами.

При математической формулировке модели процесса поляризованный катионный аквакомплекс "помещается" в плоскость X0Y. Вектора сил, действующих на положительную и отрицательную части диполя, таким образом, расположены в той же плоскости и имеют единственную ненулевую компоненту. Они параллельны вектору напряженности поля, т.е. оси 0X, и имеют противоположные направления. Схематично это представлено на рис. 2.

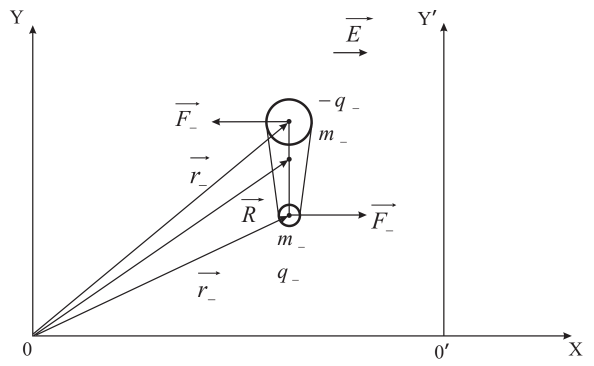


Рис. 2. *Поляризованный аквакомплекс в электрическом поле: q и m – абсолютные значения заряда и массы отрицательной (–) и положительной (+) частей, соответственно*

Вектор напряженности электрического поля также расположен в плоскости X0Y и имеет ненулевую компоненту E_x. В плоскости Y0Z расположен первый (заземленный), а в плоскости Y'0'Z' – второй (потенциальный) электрод. Компонента E_x – знакопеременная, являющаяся функцией времени (рис. 3).

Основная идея численного описания процесса селективного дрейфа состоит в расщеплении по физическим процессам исходной нестационарной системы уравнений [4]. Весь процесс вычислений состоит из многократного повторения шагов по времени. Расчет каждого временного шага разбивается на три этапа.

На первом этапе (полушаг Δt) рассматривается приращение момента импульса за счет действия первого полупериода электрического поля: $\Delta\vec{M}_1$. Проекции импульсов положительной и отрицательной частей аквакомплекса на первом этапе определяются соотношениями:

$$p_+ = E^+ q_+ \Delta t,$$
$$p_- = -E^+ q_- \Delta t.$$

На втором этапе (следующий полушаг Δt) рассматривается приращение момента импульса за счет действия второго полупериода электрического поля $\Delta\vec{M}_2$ в предположении, что диполь по отношению к вектору $\vec{E}$ имеет ту же ориентацию и то же положение в плоскости X0Y, что и на первом этапе. Проекции импульсов положительной и отрицательной частей аквакомплекса на втором этапе определяются соотношениями:

$$p_+ = -E^- q_+ \Delta t,$$
$$p_- = -E^-(-q_-)\Delta t = E^- q_- \Delta t.$$

На третьем этапе определяется нескомпенсированная часть момента $\Delta\vec{M}=\Delta\vec{M}_1+\Delta\vec{M}_2$, скорость поступательного движения $\vec{V}$ и, следовательно, перемещение центра инерции.

На рис. 4 приведен предполагаемый вид траекторий изотопически различающихся катионных аквакомплексов, находящихся в асимметричном электрическом поле. Масса положительной части аквакомплексе 2 больше, чем в аквакомплексе 1.

Катионный аквакомплекс 1 дрейфует в направлении 0X быстрее и раньше достигает плоскости Y'0'Z'. Аквакомплекс 2 дрейфует медленнее. Полный путь более тяжелого аквакомплекса 2 оказывается больше. Кроме того, образующая его траектории существенно отклоняется от первой. За плоскостью Y'0'Z' наблюдается обогащение аквакомплексами первого типа.

В действительности, с учетом хаотического теплового движения, образующие траекторий (дуги) будут изломанными, а направления смещений будут стохастически изменяться в плоскостях Y0Z и Y0X. Соотношение значений смещений за счет индуцированного полем вращательно-поступательного движения и значений смещений, вызванных хаотическим движением, определяется многими параметрами [5]. Из них можно выделить напряженность поля E и температуру раствора T. При увеличении отношения E/T следует ожидать уменьшения стохастической составляющей движения. Кроме того, даже в гипотетически идеальном случае (отсутствие теплового движения) вид траекторий может существенно отличаться от приведенного на рис. 4. Он определяется набором, как минимум, семи параметров:

- напряженности поля;
- частоты;
- коэффициента асимметрии;
- длины связи в диполе (поляризованном аквакомплексе);
- соотношения масс положительной и отрицательной частей диполя;
- массы аквакомплекса, как целого;
- коэффициента поляризации аквакомплекса.

Рис. 5 иллюстрирует выше сказанное. На нем приведена зависимость смещения центра масс диполя ^{6}Li–^{1}H от времени.

Это один из простейших случаев для свободной двухатомной молекулы в асимметричном электрическом поле с параметрами: E^+=700 В/м; E^-=1000 В/м; ν=500 кГц. Расчетное значение коэффициента поляризации диполя составило 0,067. Видно, что центр масс диполя в данном случае движется навстречу заземленному электроду. Каждый раз при смене знака напряженности поля происходит переориентация диполя – вращение, которое определяет характер зависимости смещения центра масс от времени.

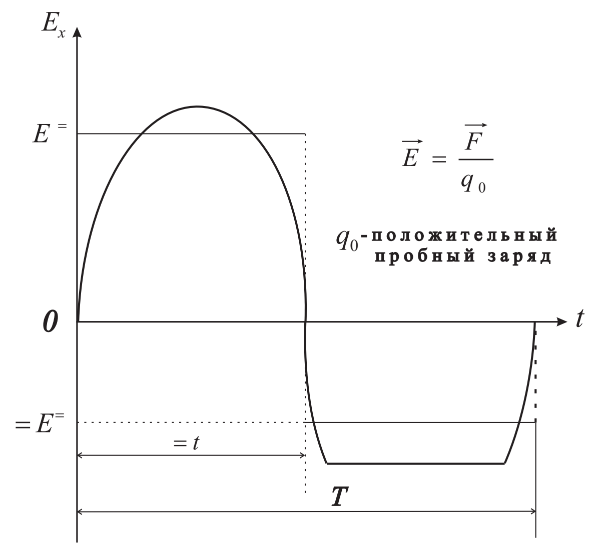


Рис. 3. *Напряженность асимметричного электрического поля: E^+ и E^- – действующие значения напряженности в положительном и отрицательном полупериодах*

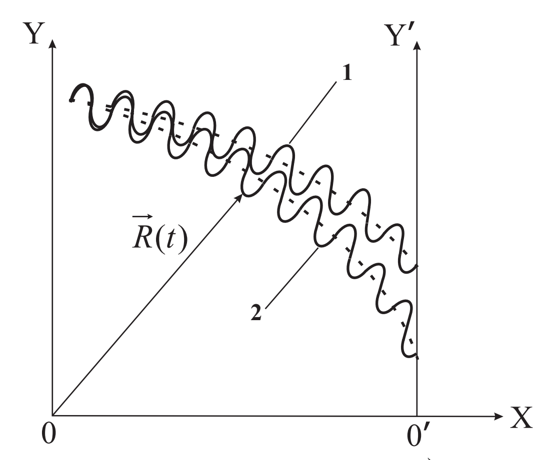


Рис. 4. *Предполагаемый вид траекторий $\vec{R}(t)$ изотопически различающихся аквакомплексов*

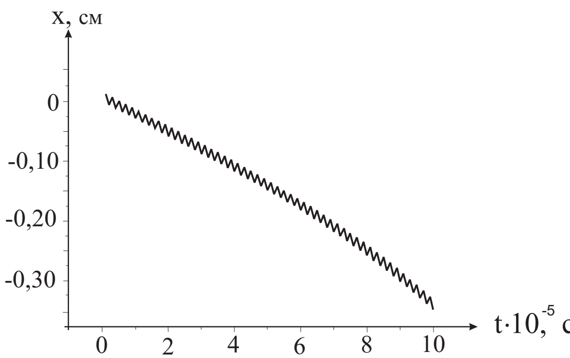


Рис. 5. *Расчетная зависимость координаты центра масс двухатомного диполя*

Понятно, что следует обеспечивать такое сочетание параметров, при котором в течение одного полупериода поля аквакомплекс "не успевал" совершить полный поворот относительно центра инерции. Также очевидно, что при определенных сочетаниях параметров поля и раствора следует

ожидать "исчезновения" эффекта дрейфа: аквакомплекс будет вращаться относительно центра инерции при практически нулевой поступательной составляющей движения.

Техника эксперимента

Изучение процесса селективного дрейфа осуществляется в гомеотропной геометрии: направление дрейфа перпендикулярно плоскости электродов. Экспериментальная установка для наблюдения процесса дрейфа включает в себя шестисекционную ячейку (рис. 6, поз. 4; рис. 7) из винипласта. Боковые крышки (рис. 6, поз. 1) выполнены из полиметилметакрилата. Секции разделены изолированными прозрачными потенциальными сетками высокой прозрачности (рис. 6, поз. 3). Уплотнения – резиновые прокладки (рис. 6, поз. 2). Ячейка собирается с помощью четырех шпилек. Центральная часть шпилек электроизолирована. В первой и последней секциях выполнены патрубки из кварцевого стекла. Возможна прокачка раствора с помощью перистальтического насоса НП-70П-0,5. В центральных секциях 2–5, таким образом, возбуждается селективный дрейф в гомеотропной геометрии. Две другие секции (с1, с6) выполняют функции подачи и отбора солевого раствора. В одной из них контролируется обогащение (обеднение) раствора одним из аквакомплексов.

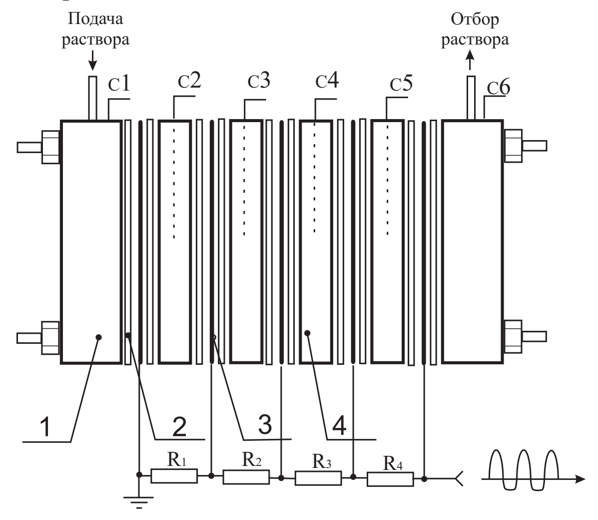


Рис. 6. *Ячейка: с1-с6 – секции; R1-R4 – делитель напряжения*

Электрическая часть установки включает генератор, усилитель, схему образования асимметричного сигнала и резистивный делитель напряжения. В генераторе вырабатывается сигнал синусоидальной формы. Далее, после усилителя, в цепь включен преобразователь, где сигнал из синусоидального преобразуется в асимметричный, который подается на делитель напряжения, затем непосредственно на электроды.

Параметры электрической части следующие:

- амплитуда напряжения 10...300 В;
- частота 5...50 кГц;
- коэффициент асимметрии 1...0.

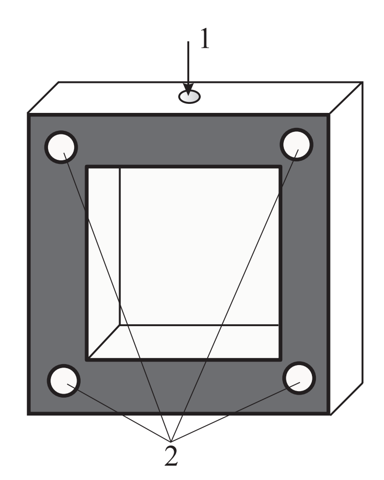


Рис. 7. *Секция: 1) отверстие для погружения в раствор зондирующих электродов; 2) отверстия под шпильки*

Экспериментальные результаты

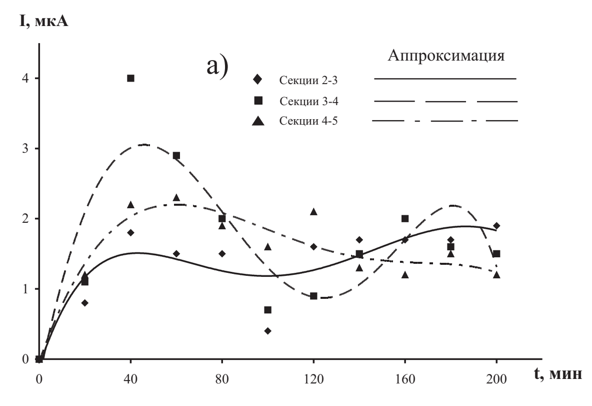
На рис. 8, *а*, *б*, приведены зависимости от времени тока, индуцируемого в растворе асимметричным электрическим полем различными секциями ячейки. Циркуляция отсутствует (насос отключен), многосекционная ячейка заполнена раствором.

Измерения тока проводились каждые 20 мин путем быстрого погружения и извлечения из объема секций Pt-электродов [6]. В измерениях использовался мультиметр Protek 506.

В экспериментах использовался нормальный водный раствор LiCl (pH=7).

Через 6...7 ч действия асимметричного электрического поля значение индуцируемого тока во всех секциях стабилизируется у значения 1,8±0,2 мкА. При отключении генератора ток прекращается, но потенциал сетки между 5 и 6 секциями относительно заземленной сетки составляет 0,58±0,02 В. Через 18 ч потенциал исчезает. В момент отключения генератора проба из 6-ой секции окрашивает фенолфталеин в малиново-красный цвет. Через 18 ч фенолфталеин не окрашивается – раствор становится нормальным. При уменьшении температуры окружающей среды от 22 до 12 °С аккумулированная избыточная концентрация катионных аквакомплексов у потенциальной сетки сохраняется в течении 24...26 ч. Это объясняется уменьшением интенсивности хаотического теплового движения и, следовательно, увеличением времени релаксации.

С целью демонстрации возможности селекции изотопически различающихся катионных аквакомплексов использовалась смесь растворов солей $CaCl_2$ и $MgCl_2$. Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} имеют равные координационные числа – 4, но существенно отличаются массой (40 и 24 а.е.м., соответственно). В результате за потенциальной сеткой наблюдалось обогащение (обеднение) раствора гидратированным аквакомплексом ионов одного из металлов: $[Ca(OH_2)_4]^{2+}$ или $[Mg(OH_2)_4]^{2+}$. Эффект элементного обогащения (обеднения) установлен путем комплексонометрического титрования [7].



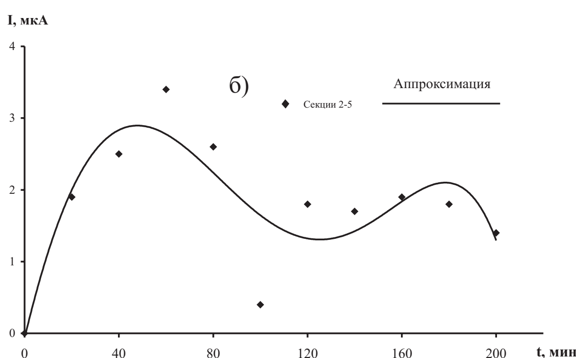


Рис. 8. *Ток, индуцируемый при наложении асимметричного электрического поля, мкА (E^+=2В/см; ν=40 кГц; коэффициент асимметрии 0,75; аппроксимация полиномом 5-й степени)*

Заключение

При наложении на раствор соли асимметричного электрического поля индуцируется селективный дрейф разноименно заряженных аквакомплексов: катионных и анионных. В этом случае наблюдается разделение направлений дрейфа: в сторону заземленного и в сторону потенциального электродов. Таким образом, электрофизические свойства раствора у электродов различаются: нормальный раствор у одного из электродов приобретает щелочные, а у другого – кислотные свойства. Раствор аккумулирует электрическую энергию.

Асимметричная зависимость раскладывается в ряд Фурье, каноническая форма которого образована суммой постоянной составляющей и бесконечного, сходящегося ряда [8]. Постоянная составляющая обеспечивает разделение разноименно заряженных аквакомплексов у заземленного и потенциального электродов независимо от того, изолированы они от раствора или нет. Высокочастотная составляющая (бесконечный ряд) асимметричного электрического поля при изолированных электродах индуцирует ток, образованный дрейфом аквакомплексов. Скорость дрейфа определяется не только инерционными свойствами, но и гидродинамическим радиусом (структурой) сольватированного аквакомплекса. Они отличаются для аквакомплексов различного типа.

При дрейфе в одном направлении для катионных (анионных) аквакомплексов наблюдается селекция за счет различия нормальных (по отношению к плоскости электродов) составляющих вектора скорости центров инерции и траекторий их движения (рис. 4).

Различие инерционных свойств катионных (анионных) аквакомплексов обусловлено различными:

1) массами катионов при равенстве координационных чисел, например $[Li^6(OH_2)_4]^+$ и $[Li^7(OH_2)_4]^+$ или $[Ca^{40}(OH_2)_4]^{2+}$ и $[Mg^{24}(OH_2)_4]^{2+}$. В случае лития эффект может быть использован для обогащения по необходимому изотопу, в случае кальций-магний – для селекции солей кальция и магния;
2) массами анионов при равенстве координационных чисел, например $[S^{32}O_4(OH_2)_6]^{2-}$ и $[S^{34}O_4(OH_2)_6]^{2-}$ или $[NO_3(OH_2)_4]^-$ и $[IO_4(OH_2)_4]^-$. В случае серы эффект может быть использован для разделения изотопов S^{32} и S^{34}, в случае азотиод – для селективной очистки раствора от нитрата или периодата;
3) координационными числами, что может быть использовано для элементного обогащения раствора или для очистки по элементной примеси.

Обнаруженные эффекты имеют теоретическое объяснение. Для каждого из них существует оптимальное сочетание состава раствора, а также амплитуд и частот асимметричного электрического поля, позволяющее добиться максимального проявления полезного эффекта. Определение таких сочетаний в приборном и численном экспериментах представляет прикладной интерес и является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изотопы: Свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. – М.: ИздАТ, 2000. – 704 с.
2. Рязанов М.И. Электродинамика конденсированного вещества. – М.: Наука, 1984. – 304 с.
3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Т. 1. Механика. – М.: Наука. 1988. – 216 с.
4. Белоцерковский О.М. Численное моделирование в механике сплошных сред. – М.: Наука, 1984. – 520 с.
5. Леотович М.А. Введение в термодинамику. Статистическая физика. – М.: Наука, 1983. – 416 с.
6. Кунце Х.-И. Методы физических измерений: Пер. с нем. – М.: Мир, 1989. – 216 с.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
8. Маделунг Э. Математический аппарат физики: Справочное руководство. – М.: Наука, 1968. – 620 с.